

## INK JET RECORDING, INK SET USED THEREFOR, AND INK JET RECORDING EQUIPMENT

**Patent number:** JP6128514      **Also published as:**  
**Publication date:** 1994-05-10      EP0581135 (A1)  
**Inventor:** TAKIZAWA YOSHIHISA others: 02  
**Applicant:** CANON INC      US5623294 (A1)  
**Classification:**  
- **international:** C09D11/00; B41J2/21; B41J2/01; B41M5/00  
- **european:**  
**Application number:** JP19920348639 19921228  
**Priority number(s):** EP0581135 (B1)

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP6128514

**PURPOSE:** To obtain a uniform image with high density, by an ink jet recording method wherein a water-soluble resin having carboxyl or sulfo groups is deposited on a recording medium by ink jet recording and an ink having a specified composition is then deposited thereon.

**CONSTITUTION:** A first liquid is prepared which at least contains a water-soluble resin having at least one (anhydrous) carboxyl group or sulfo group in the unit molecule (e.g. polyacrylic acid). This liquid is deposited on a recording medium by ink jet recording. An ink containing water, an organic solvent (e.g. diethylene glycol), a dye (e.g. Direct Yellow), an alkali-soluble resin (e.g. a styrene/acrylic acid resin) and an alkaline agent (e.g. sodium hydroxide) is then deposited on the part where the first liquid has been deposited, thus forming an image. By this technique, a high-quality color image free from bleeding can be formed.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-128514

(43)公開日 平成6年(1994)5月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup> C 0 9 D 11/00 B 4 1 J 2/21 2/01	識別記号 P S Z	序内整理番号 7415-4 J	F I	技術表示箇所
		8306-2C 8306-2C	B 4 1 J 3/04	1 0 1 A 1 0 1 Y
審査請求 未請求 請求項の数81(全 27 頁) 最終頁に統ぐ				

(21)出願番号 特願平4-348639	(71)出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日 平成4年(1992)12月28日	(72)発明者 滝沢 ▲吉▼久 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(31)優先権主張番号 特願平4-190947	(72)発明者 倉林 豊 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(32)優先日 平4(1992)7月17日	(72)発明者 青木 淳 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(33)優先権主張国 日本 (JP)	(74)代理人 弁理士 丸島 儀一
(31)優先権主張番号 特願平4-233693	
(32)優先日 平4(1992)9月1日	
(33)優先権主張国 日本 (JP)	

(54)【発明の名称】 インクジェット記録方法、かかる方法に用いるインクセット、及びインクジェット記録機器

(57)【要約】

【目的】 普通紙に対して高い画像濃度、画像濃度の均一性が高く、黒文字の品位も良く、さらにブリーディングのない高画質なカラー画像が得られる記録方法、及びかかる方法に用いるインクセット、記録機器を提供すること。

【構成】 少なくともイエロー、マゼンタ、シアンのインクを用い、インクを被記録材上に吐出し、カラー画像を記録する方法において、前記インクの色ごとにpHが異なり、異なる色の少なくとも2色が混合した場合に前記インクの組成物の少なくとも1部が析出する、もしくはインクの粘度が上昇することを特徴とするインクジェット記録方法、及びかかる方法に用いるインクセット、記録機器。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 記録媒体上に、単位分子内にカルボキシル基またはその無水物或いはスルホン基を1つ以上有する水溶性樹脂を少なくとも含有する第1の液体を付着させた後、前記液体の付着部分に水、有機溶剤、染料とアルカリ可溶性樹脂、アルカリ剤を少なくとも含有するインクを付着させて画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項2】 前記インクが、イエロー、マゼンタ、シアンから選ばれる何れかのカラーインクである請求項1記載の記録方法。

【請求項3】 前記インクが、ブラックインクである請求項1記載の記録方法。

【請求項4】 2色以上のインク滴を記録媒体上で各々が隣接、あるいは重なるように吐出させて記録を行うカラーインクジェット記録方法において、前記記録媒体上に、単位分子内にカルボキシル基またはその無水物或いはスルホン基を1つ以上有する水溶性樹脂を少なくとも含有する第1の液体を付着させた後、前記液体の付着部分に水、有機溶剤、染料とアルカリ可溶性樹脂、アルカリ剤を少なくとも含有するイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックから選ばれる何れかのインクを付着させて画像を形成することを特徴とするカラーインクジェット記録方法。

【請求項5】 前記第1の液体に含有される水溶性樹脂が少なくともアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸をモノマーとして1種以上用いた重合物、又は、前記モノマーの何れかと、分子内に水酸基、アミド基、アミノ基、エーテル基、ビロリドン基、エチレンイミン基等の親水基を有する親水性モノマーの何れかから合成された共重合物である請求項1、又は4何れかに記載の記録方法。

【請求項6】 前記第1の液体のpHが1～7である請求項1、又は4何れかに記載の記録方法。

【請求項7】 前記インクに含有されるアルカリ可溶性樹脂が親水性モノマーと疎水性モノマーとの共重合物である請求項1、又は4何れかに記載の記録方法。

【請求項8】 前記インクのpHが7～12である請求項1、又は4何れかに記載の記録方法。

【請求項9】 インクジェット記録用インクセットにおいて、以下の第1の液体とインクを具備することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

①単位分子内にカルボキシル基又はその無水物或いはスルホン基を1つ以上有する水溶性樹脂を少なくとも含有する第1の液体

②水、有機溶剤、染料、アルカリ可溶性樹脂、及びアルカリ剤を少なくとも含有するインク

【請求項10】 インクジェット記録用インクセットにおいて、以下の第1の液体とインクを具備することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

①単位分子内にカルボキシル基またはその無水物或いはスルホン基を1つ以上有する水溶性樹脂を少なくとも含有する第1の液体

②水、有機溶剤、染料、アルカリ可溶性樹脂、及びアルカリ剤を少なくともそれぞれ含有するイエロー、マゼンタ、シアンインク

【請求項11】 インクジェット記録用インクセットにおいて、以下の第1の液体とインクを具備することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

①単位分子内にカルボキシル基またはその無水物或いはスルホン基を1つ以上有する水溶性樹脂を少なくとも含有する第1の液体

②水、有機溶剤、染料、アルカリ可溶性樹脂、及びアルカリ剤を少なくともそれぞれ含有するイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックインク

【請求項12】 前記第1の液体に含有される水溶性樹脂が少なくともアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸をモノマーとして1種以上用いた重合物、又は、前記モノマーの何れかと、分子内に水酸基、アミド基、アミノ基、エーテル基、ビロリドン基、エチレンイミン基等の親水基を有する親水性モノマーの何れかから合成された共重合物である請求項9～11何れかに記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項13】 前記第1の液体のpHが1～7である請求項9～11何れかに記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項14】 前記インクに含有されるアルカリ可溶性樹脂が親水性モノマーと疎水性モノマーとの共重合物である請求項9～11何れかに記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項15】 前記インクのpHが7～12である請求項9～11何れかに記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項16】 請求項9～15何れかに記載のインクジェット記録用インクセットの第1の液体、及びインクをそれぞれ収容する収容部、該第1の液体、及び該インクをそれぞれ液滴として吐出させるためのヘッド部を具備するインクジェット記録ユニット。

【請求項17】 請求項9～15何れかに記載のインクジェット記録用インクセットの第1の液体、及びインクをそれぞれ収容する収容部を具備するインクジェット記録用インクカートリッジ。

【請求項18】 請求項16記載のインクジェット記録ユニットを具備するインクジェット記録装置。

【請求項19】 請求項17記載のインクジェット記録用インクカートリッジを具備するインクジェット記録装置。

【請求項20】 少なくともイエロー、マゼンタ、シアンのインクを用い、インクを被記録材上に吐出し、カラ

一画像を記録する方法において、前記インクの色ごとにpHが異なり、異なる色の少なくとも2色が混合した場合に前記インクの組成物の少なくとも1部が析出する、もしくはインクの粘度が上昇することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項21】 前記インクが水溶性樹脂、あるいはアルカリ可溶性樹脂を含有することを特徴とする請求項20記載の記録方法。

【請求項22】 前記インクが水溶性樹脂、あるいはアルカリ可溶性樹脂を含有し、異なる色の少なくとも2色が混合した場合に前記樹脂が析出する、又は、インク粘度が上昇することを特徴とする請求項20記載の記録方法。

【請求項23】 イエロー、マゼンタ、シアンのインクを用い、インクを被記録材上に吐出し、カラー画像を記録する方法において、前記インクが次の条件を全て満たすことを特徴とするインクジェット記録方法。

①前記、イエロー、マゼンタ、シアンのインクの一色（第1色とする）が水溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH（pH<sub>1</sub>とする）が1～7である。

②前記、イエロー、マゼンタ、シアンのインクの別の一色（第2色とする）が水溶性樹脂、あるいはアルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH（pH<sub>2</sub>とする）が5～9である。

③前記、イエロー、マゼンタ、シアンのインクの別の一色（第3色とする）がアルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH（pH<sub>3</sub>とする）が8～12である。

④前記、第1色、第2色、第3色のpHがpH<sub>1</sub> < pH<sub>2</sub> < pH<sub>3</sub>である。

【請求項24】 少なくともイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクを用い、インクを被記録材上に吐出し、カラー画像を記録する方法において、前記インクの色ごとにpHが異なり、異なる色の少なくとも2色が混合した場合に前記インクの組成物の少なくとも1部が析出する、もしくはインクの粘度が上昇することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項25】 前記インクが水溶性樹脂、あるいはアルカリ可溶性樹脂を含有することを特徴とする請求項24記載の記録方法。

【請求項26】 前記インクが水溶性樹脂、あるいはアルカリ可溶性樹脂を含有し、異なる色の少なくとも2色が混合した場合に前記樹脂が析出する、又は、インク粘度が上昇することを特徴とする請求項24記載の記録方法。

【請求項27】 イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクを用い、インクを被記録材上に吐出し、カラー画像を記録する方法において、前記インクが次の条件を全て満たすことを特徴とするインクジェット記録方法。

①前記、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのイン

クの一色（第1色とする）が水溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH（pH<sub>1</sub>とする）が1～6である。

②前記、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクの別の1色（第2色とする）が水溶性樹脂、あるいはアルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH（pH<sub>2</sub>とする）が4～8である。

③前記、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクの別の1色（第3色とする）がアルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH（pH<sub>3</sub>とする）が6～10である。

④前記、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクの別の1色（第四色とする）がアルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH（pH<sub>4</sub>とする）が8～13である。

⑤前記、第1色、第2色、第3色、第四色のpHがpH<sub>1</sub> < pH<sub>2</sub> < pH<sub>3</sub> < pH<sub>4</sub>である。

【請求項28】 前記水溶性樹脂が単位分子内にカルボキシル基またはその無水物、あるいはスルホン基を1つ以上有する天然水溶性樹脂、合成水溶性樹脂、またはその混合物である請求項21～23、25～27何れかに記載の記録方法。

【請求項29】 前記水溶性樹脂が少なくともアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸をモノマーとして1種以上用いた重合物、又は、前記モノマーと分子内に水酸基、アミド基、アミノ基、エーテル基、ビロリドン基、エチレンイミン基等の親水基を有する親水性モノマーから合成された共重合物である請求項21～23、25～27何れかに記載の記録方法。

【請求項30】 前記アルカリ可溶性樹脂が親水性モノマーと疎水性モノマーとの共重合物である請求項21～23、25～27何れかに記載の記録方法。

【請求項31】 少なくともイエロー、マゼンタ、シアンのインクを含むインクセットにおいて、前記インクの色ごとにpHが異なり、異なる色の少なくとも2色が混合した場合に前記インクの組成物の少なくとも1部が析出する、もしくはインクの粘度が上昇することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項32】 前記インクセットの各インクが水溶性樹脂、あるいはアルカリ可溶性樹脂を含有することを特徴とする請求項31記載のインクセット。

【請求項33】 前記インクセットの各インクが水溶性樹脂、あるいはアルカリ可溶性樹脂を含有し、異なる色の少なくとも2色が混合した場合に前記樹脂が析出する、又は、インク粘度が上昇することを特徴とする請求項31記載のインクセット。

【請求項34】 イエロー、マゼンタ、シアンのインクを含むインクセットにおいて、前記インクが次の全ての条件を満たすことを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

①前記、イエロー、マゼンタ、シアンのインクの一色（第1色とする）が水溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH（pH<sub>1</sub>とする）が1～7である。

②前記、イエロー、マゼンタ、シアンのインクの別の一色（第2色とする）が水溶性樹脂、あるいはアルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH（pH<sub>2</sub>とする）が5～9である。

③前記、イエロー、マゼンタ、シアンのインクの別の一色（第3色とする）がアルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH（pH<sub>3</sub>とする）が8～12である。

④前記、第1色、第2色、第3色のpHがpH<sub>1</sub> < pH<sub>2</sub> < pH<sub>3</sub>である。

【請求項35】 少なくともイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクを含むインクセットにおいて、前記インクの色ごとにpHが異なり、異なる色の少なくとも2色が混合した場合に前記インクの組成物の少なくとも1部が析出する、もしくはインクの粘度が上昇することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項36】 前記インクセットの各インクが水溶性樹脂、あるいはアルカリ可溶性樹脂を含有することを特徴とする請求項35記載のインクセット。

【請求項37】 前記インクセットの各インクが水溶性樹脂、あるいはアルカリ可溶性樹脂を含有し、異なる色の少なくとも2色が混合した場合に前記樹脂が析出する、又は、インク粘度が上昇することを特徴とする請求項35記載のインクセット。

【請求項38】 イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックを含むインクのインクセットにおいて、前記インクが次の全ての条件を満たすことを特徴とする請求項8記載のインクジェット記録用インクセット。

①前記、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクの一色（第1色とする）が水溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH（pH<sub>1</sub>とする）が1～6である。

②前記、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクの別の一色（第2色とする）が水溶性樹脂、あるいはアルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH（pH<sub>2</sub>とする）が4～8である。

③前記、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクの別の一色（第3色とする）がアルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH（pH<sub>3</sub>とする）が6～10である。

④前記、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクの別の色（第四色とする）がアルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH（pH<sub>4</sub>とする）が8～13である。

⑤前記、第1色、第2色、第3色、第四色のpHがpH<sub>1</sub> < pH<sub>2</sub> < pH<sub>3</sub> < pH<sub>4</sub>である。

【請求項39】 前記水溶性樹脂が単位分子内にカルボキシル基またはその無水物、あるいはスルホン基を1つ以上有する天然水溶性樹脂かあるいは合成水溶性樹脂、

またはその混合物である請求項32～34、36～38何れかに記載のインクセット。

【請求項40】 前記水溶性樹脂が少なくともアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸をモノマーとして1種以上用いた重合物、又は、前記モノマーと、分子内に水酸基、アミド基、アミノ基、エーテル基、ピロリドン基、エチレンイミン基等の親水基を有する親水性モノマーからの合成された共重合物である請求項32～34、36～38記載のインクセット。

【請求項41】 前記アルカリ可溶性樹脂が親水性モノマーと疎水性モノマーとの共重合物である請求項32～34、36～38何れかに記載のインクセット。

【請求項42】 前記水溶性樹脂の重量平均分子量が1000～500000である請求項32～34、36～38何れかに記載のインクセット。

【請求項43】 前記アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量が1000～100000である請求項32～34、36～38何れかに記載のインクセット。

【請求項44】 請求項31～43何れかに記載のインクジェット記録用インクセットのそれぞれのインクを収容するインク収容部、及び該インクをそれぞれ液滴として吐出させるためのヘッド部を具備するインクジェット記録ユニット。

【請求項45】 前記ヘッド部が、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項44記載のインクジェット記録ユニット。

【請求項46】 請求項31～43何れかに記載のインクジェット記録用インクセットのそれぞれのインクを収容するインク収容部を備えたインクジェット記録用インクカートリッジ。

【請求項47】 請求項31～43何れかに記載のインクジェット記録用インクセットのそれぞれのインクを収容するインク収容部、及び該インクをそれぞれ液滴として吐出させる為のヘッド部を有するインクジェット記録ユニットを備えたインクジェット記録装置。

【請求項48】 前記ヘッド部が、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項47記載のインクジェット記録装置。

【請求項49】 請求項46記載のインクジェット記録用インクカートリッジを備えたインクジェット記録装置。

【請求項50】 請求項31～43何れかに記載のインクジェット記録用インクセットを備えたインクジェット記録装置。

【請求項51】 少なくともイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクを用い、インクを被記録材上に吐出し、カラー画像を記録する方法において、前記イエロー、マゼンタ、シアンのインクが浸透性を付与する界面

50 活性剤、又は、浸透性溶剤を含有し、且つ、前記プラッ

クのインクと前記イエロー、マゼンタ、シアンのインクのpHが異なり、ブラックのインクとイエロー、マゼンタ、シアンの少なくとも一色のインクが混合した場合に前記インクの組成物の少なくとも1部が析出する、もしくはインクの粘度が上昇することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項52】 前記イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクが樹脂を含有している請求項51記載のインクジェット記録方法。

【請求項53】 前記イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクが樹脂を含有しており、且つ、前記イエロー、マゼンタ、シアンのインクに含有されている樹脂と前記ブラックのインクに含有されている樹脂の種類が異なることを特徴とする請求項51記載のインクジェット記録方法。 10

【請求項54】 イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクを用い、インクを被記録材上に吐出し、カラーバー画像を記録する方法において、前記インクが次の条件を全て満たすことを特徴とするインクジェット記録方法。

①前記イエロー、マゼンタ、シアンのインクが浸透性に付与する界面活性剤、又は浸透性溶剤の少なくとも何れか、及び水溶性樹脂を含有する。

②前記ブラックのインクがアルカリ可溶性樹脂を含有する。

③前記イエロー、マゼンタ、シアンのインクのpHがブラックのインクのpHより低い。

【請求項55】 イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクを用い、インクを被記録材上に吐出し、カラーバー画像を記録する方法において、前記インクが次の条件を全て満たすことを特徴とするインクジェット記録方法。 30

①前記イエロー、マゼンタ、シアンのインクが浸透性に付与する界面活性剤、又は浸透性溶剤の少なくとも何れか、及びアルカリ可溶性樹脂を含有する。

②前記ブラックのインクが水溶性樹脂を含有する。

③前記イエロー、マゼンタ、シアンのインクのpHがブラックのインクのpHより高い。

【請求項56】 前記水溶性樹脂が単位分子内にカルボキシル基またはその無水物、或はスルホン基を1つ以上有する天然水溶性樹脂か或は合成水溶性樹脂、またはその混合物である請求項54または55記載の記録方法。 40

【請求項57】 前記水溶性樹脂が少なくともアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸をモノマーとして1種以上用いた重合物、又は、前記モノマーと、分子内に水酸基、アミド基、アミノ基、エーテル基、ビロリドン基、エチレンイミン基等の親水基を有する親水性モノマーから合成された共重合物である請求項54又は55記載の記録方法。

【請求項58】 前記アルカリ可溶性樹脂が親水性モノ 50

マーと疎水性モノマーとの共重合物である請求項54、または55記載の記録方法。

【請求項59】 前記浸透性を付与する界面活性剤がイオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤の単独、或は2種以上の混合物であることを特徴とする請求項51、54、55何れか記載の記録方法。

【請求項60】 前記浸透性を付与する界面活性剤が非イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項51、54、55何れか記載の記録方法。

【請求項61】 前記浸透性を付与する界面活性剤が高級アルコールのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物から選ばれた少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項51、54、55何れか記載の記録方法。

【請求項62】 前記浸透性を付与する溶剤がエーテル類、多価アルコールの低級アルキルエーテル類、1価アルコール類から選ばれた1種を含有することを特徴とする請求項51、54、55何れか記載の記録方法。

【請求項63】 少なくともイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクを含むインクセットにおいて、前記イエロー、マゼンタ、シアンのインクが浸透性を付与する界面活性剤、又は、浸透性溶剤を含有し、且つ、前記ブラックのインクと前記イエロー、マゼンタ、シアンのインクのpHが異なり、ブラックのインクとイエロー、マゼンタ、シアンの少なくとも一色のインクが混合した場合に前記インクの組成物の少なくとも1部が析出する、もしくはインクの粘度が上昇することを特徴とするインクセット。

【請求項64】 前記イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクが樹脂を含有している請求項63記載のインクセット。

【請求項65】 前記イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクが樹脂を含有しており、且つ、前記イエロー、マゼンタ、シアンのインクに含有されている樹脂と前記ブラックのインクに含有されている樹脂の種類が異なることを特徴とする請求項63記載のインクセット。

【請求項66】 イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクを含むインクセットにおいて、前記インクが次の条件を全て満たすことを特徴とするインクセット。

①前記イエロー、マゼンタ、シアンのインクが浸透性に付与する界面活性剤、又は浸透性溶剤の少なくとも何れか、及び水溶性樹脂を含有する。

②前記ブラックのインクがアルカリ可溶性樹脂を含有する。

③前記イエロー、マゼンタ、シアンのインクのpHがブラックのインクのpHより低い。

【請求項67】 イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック

クのインクを含むインクセットにおいて、前記インクが次の条件を全て満たすことを特徴とするインクセット。

①前記イエロー、マゼンタ、シアンのインクが浸透性を付与する界面活性剤、又は浸透性溶剤の少なくとも何れか、及びアルカリ可溶性樹脂を含有する。

②前記ブラックのインクが水溶性樹脂を含有する。

③前記イエロー、マゼンタ、シアンのインクのpHがブラックのインクのpHより高い。

【請求項6 8】 前記水溶性樹脂が単位分子内にカルボキシル基またはその無水物、或はスルホン基を1つ以上有する天然水溶性樹脂か或は合成水溶性樹脂、またはその混合物である請求項6 6または6 7記載のインクセット。  
10

【請求項6 9】 前記水溶性樹脂が少なくともアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸をモノマーとして1種以上用いた重合物、又は、前記モノマーと、分子内に水酸基、アミド基、アミノ基、エーテル基、ピロリドン基、エチレンイミン基等の親水基を有する親水性モノマーから合成された共重合物である請求項6 6または6 7記載のインクセット。

【請求項7 0】 前記アルカリ可溶性樹脂が親水性モノマーと疎水性モノマーとの共重合物である請求項6 6または6 7記載のインクセット。

【請求項7 1】 前記浸透性を付与する界面活性剤がイオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤の単独、或は2種以上の混合物であることを特徴とする請求項6 3、6 6、6 7何れか記載のインクセット。

【請求項7 2】 前記浸透性を付与する界面活性剤が非イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項6 3、6 6、6 7何れか記載のインクセット。

【請求項7 3】 前記浸透性を付与する界面活性剤が高級アルコールのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物から選ばれた少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項6 3、6 6、6 7何れか記載のインクセット。

【請求項7 4】 前記浸透性を付与する溶剤がエーテル類、多価アルコールの低級アルキルエーテル類、1価アルコール類から選ばれた1種を含有することを特徴とする請求項6 3、6 6、6 7何れか記載のインクセット。

【請求項7 5】 請求項6 3～7 4何れかに記載のインクジェット記録用インクセットのそれぞれのインクを収容するインク収容部、及び該インクをそれぞれ液滴として吐出させる為のヘッド部を具備するインクジェット記録ユニット。

【請求項7 6】 前記ヘッド部が、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項7 5記載のインクジェット記録ユニット。

【請求項7 7】 請求項6 3～7 4何れかに記載のインクジェット記録用インクセットのそれぞれのインクを収容するインク収容部を備えたインクジェット記録用インクカートリッジ。

【請求項7 8】 請求項6 3～7 4何れかに記載のインクジェット記録用インクセットのそれぞれのインクを収容するインク収容部、及び、該インクをそれぞれ液滴として吐出させる為のヘッド部を有するインクジェット記録ユニットを備えたインクジェット記録装置。

【請求項7 9】 前記ヘッド部が、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項7 8記載のインクジェット記録装置。

【請求項8 0】 請求項7 7記載のインクジェット記録用インクカートリッジを備えたインクジェット記録装置。

【請求項8 1】 請求項6 3～7 4何れかに記載のインクジェット記録用インクセットを備えたインクジェット記録装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】 本発明は、インクジェット記録に関する、詳しくは、普通紙に対して高画質なカラー画像を得られるインクセット及びインクジェット記録方法及び記録装置に関する。

##### 【0 0 0 2】

【従来の技術】 インクジェット記録方法は、インクの小滴を飛翔させ、紙などの被記録材に付着させて記録を行うものである。特に、本出願人が特公昭61-59911号公報、特公昭61-59912号公報、特公昭61-59914号公報において開示した吐出エネルギー供給手段として電気熱変換体を用い、熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることにより液滴を吐出させる方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化が容易に実現でき、高解像度、高品質の画像を高速で記録できる。

【0 0 0 3】 しかしながら、従来のインクジェット記録に用いられるインクは一般に水を主成分とし、これに乾燥防止、目詰まり防止などの目的でグリコールなどの水溶性高沸点溶剤を含有したもののが一般的で、このようなインクを用いて普通紙に記録を行った場合、インクが記録紙の内部に浸透してしまい十分な画像濃度が得られなかったり、記録紙表面の塗料、サイズ剤の不均一な分布によると思われる画像濃度の不均一が生じたりした。また、特にカラー画像を得ようとした場合には、複数の色のインクが定着する以前に次々と重ねられることから、異色の画像の境界の部分では、色がにじんだり、不均一に混じり合って（以下プリーディングという）満足すべき画像が得られなかった。

【0 0 0 4】 前記問題を解決する手段として、特開昭55-65269号公報にはインク中に界面活性剤等の浸

透性を高める化合物を添加するインクを用いること、また、特開昭55-66976号公報には揮発性溶媒を主体としたインクを用いることが開示されている。しかし、前者の方法では、インクの記録紙への浸透性が向上し、ブリーディングはある程度抑えられるもののインクが着色剤諸共記録紙奥深くまで浸透してしまうため、画像濃度が低下したり、画像の鮮明性が低下したりするなどの不都合があった。また、記録紙表面に対する濡れ性が向上するためインクが広がり易く、解像性の低下をきたしたり、にじみが発生したり好ましくないものであった。特に、黒文字を表現する場合にこの問題は顕著であった。一方後者の場合には、前者の不都合に加え、記録ヘッドのノズル部での溶剤の蒸発による目詰まりが発生し易く好ましくないものであった。

【0005】さらに、記録インクの噴射に先立って記録紙上に画像を良好にせしめる液体を付着させる方法が開示されている。特開昭63-29971号公報には、1分子当たり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体を付着させた後、アニオン染料を含有したインクを記録する方法が、特開昭64-9279号公報には、コハク酸等含有した酸性液体を付着させた後、インクを記録する方法が、特開昭64-63185号公報には、染料を不溶化する液体を記録前に付着させる方法が開示されている。前記これらの方法は、いずれもインク中の染料自体の析出により記録画像の定着性、耐水性等を向上させるものである。しかし、前記何れの場合においてもブリーディングはある程度抑えられるものの、析出した染料が記録紙上で不均一に析出するため、記録紙の紙繊維の被覆性が悪く、白いボイドが目立つ画像となってしまい、また、画像のさっか性が悪く、指でこすると脱落し、記録紙を汚してしまなど好ましいものではなかった。

【0006】そこで、本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、普通紙記録において、十分な画像濃度が得られ、画像濃度の均一性が高く、特にカラー画像におけるブリーディングを防止した高画質な記録が可能となるインクセット、カラーインクジェット記録方法、及び記録装置を提供することである。

【0007】また、本発明の目的は、カラー記録の際にモノクロ記録の際に比べて低下しがちな黒文字品位が良好なインクセット、カラーインクジェット記録方法、及び記録装置を提供することである。

【0008】更に、本発明の目的は、記録画像のさっか性が良好なインクセット、カラーインクジェット記録方法、及び記録装置を提供することである。

【0009】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明の第1発明は、記録媒体上に、単位分子内にカルボキシル基またはその無水物或いはスルホン基を1つ以上有する水溶性樹脂を少なくとも含有する第1の液体を付着させた後、前記液体の付着部分に水、有

機溶剤、染料とアルカリ可溶性樹脂、アルカリ剤を少なくとも含有するインクを付着させて画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法、かかる方法に用いるインクセット及び機器である。

【0010】更に、本発明の第2発明は、少なくともイエロー、マゼンタ、シアンのインクを用い、インクを被記録材上に吐出し、カラー画像を記録する方法において、前記インクの色ごとにpHが異なり、異なる色の少なくとも2色が混合した場合に前記インクの組成物の少なくとも1部が析出する、もしくはインクの粘度が上昇することを特徴とするインクジェット記録方法、かかる方法に用いるインクセット、及び機器である。

【0011】更に、本発明の第3発明は、少なくともイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクを用い、インクを被記録材上に吐出し、カラー画像を記録する方法において、前記イエロー、マゼンタ、シアンのインクが浸透性を付与する界面活性剤、又は、浸透性溶剤を含有し、且つ、前記ブラックのインクと前記イエロー、マゼンタ、シアンのインクのpHが異なり、ブラックのインクとイエロー、マゼンタ、シアンの少なくとも一色のインクが混合した場合に前記インクの組成物の少なくとも1部が析出する、もしくはインクの粘度が上昇することを特徴とするインクジェット記録方法、かかる方法に用いるインクセット、及び機器である。

【0012】本発明は以上3つの発明からなる。

【0013】初めに第1の発明について詳述する。

【0014】本発明者らは、普通紙へのインクの付着に先だって、単位分子内にカルボキシル基またはその無水物或いはスルホン基を1つ以上有する水溶性樹脂を少なくとも含有する無色の第1の液体を付着させ、続いて、その第1の液体の付着されたところに、水、有機溶剤、染料とアルカリ可溶性樹脂、アルカリ剤を少なくとも含有するインクを付着するようにすれば、前記、目的に叶う記録画像が得られることを知見し、第1の発明とした。

【0015】これは、次のように考えられる。即ち、単位分子内にカルボキシル基またはその無水物、或いはスルホン基を1つ以上有する水溶性樹脂を水等の溶解させた場合には、カルボキシル基、或いはスルホン基の電気的分極部に水を吸着した水和状態となっている。ここで、インクに含有されるアルカリ剤が記録紙上で接触すると、カルボキシル基、或いはスルホン基は塩を作り、イオン化する。これに伴って、電気的反発によって樹脂分子が糸上にのびるため液の粘度が上昇する。一方、インクに含まれるアルカリ可溶性樹脂は、第1の液体が、酸性或は弱酸性を示すものであるから、記録紙上で接触するとpHが低下するため樹脂の析出が起こる。この第1の液体の増粘とインクのアルカリ可溶性樹脂の析出の両者の効果により、インク中の染料が記録紙の表面近傍に固定化されることにより、十分な画像濃度が得られ、

13

画像濃度の均一性が高く、カラー画像におけるブリーディングを防止し、高い画像濃度、鮮明で均一な高画質画像、かつ、さっか性も良好な画像が得られると思われる。

【0016】前記したとおり、本第1の発明のインクジット記録方法は、まず、単位分子内にカルボキシル基またはその無水物を1つ以上有する水溶性樹脂を少なくとも含有する無色の第1の液体を付着させる。

【0017】該水溶性樹脂としては、単位分子内にカルボキシル基またはその無水物、或いはスルホン基を1つ以上有する天然水溶性高分子、又は、合成水溶性樹脂が用いられる。具体的には、アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、ベクチニン酸、カルボキシメチル化デンブン等の天然水溶性高分子や、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸をモノマーとして1種以上用いた重合物、又は、前記モノマーと、分子内に水酸基、アミド基、アミノ基、エーテル基、ビロリドン基、エチレンイミン基等の親水基を有する親水性モノマーとの共重合物等の合成水溶性樹脂が用いられる。該樹脂としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリマレイン酸等のホモポリマーや、アクリル酸イタコン酸共重合樹脂、アクリル酸メタクリル酸共重合樹脂等のカルボキシル基含有モノマーの共重合樹脂、さらに、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合樹脂、メチルビニルエーテル無水マレイン酸アルキルモノエステル共重合樹脂、アクリル酸とN-ビニル-ビロリドンとの共重合樹脂等の親水性基含有モノマーとの共重合樹脂が好適に使用される。

【0018】前記水溶性樹脂のその他の物性に付き特に制限はないが、より好ましくは重量平均分子量が1000～500000の範囲が好ましい。1000を下回ると所望の増粘効果が少なく、500000を超える場合には、第1の液体としての初期の粘度が増大して、噴射特性が低下するのでやや好ましくない。また、樹脂の酸価としては200以上が好ましい。200を下回る場合には水への溶解度がやや不足するので好ましくない場合がある。前記水溶性樹脂の第1の液体中への添加量としては、0.05～30重量%が好ましい範囲である。0.05重量%未満の場合には所望の効果が少なく、30重量%を超える場合には、第1の液体の初期の粘度が増大するので好ましくないものである。

【0019】また、前記第1の液体は、前記水溶性樹脂の他に、通常、水、及び必要に応じて水溶性有機溶剤を配合してなる。水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサント

14

リオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール等の1価アルコール類、そのほか、グリセリン、N-メチル-2-ビロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルフォキサイド等が用いられる。該水溶性有機溶剤の含有量に付いて特に制限はないが、1～80重量%が好ましい範囲である。

【0020】この他、必要に応じて、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤、蒸発促進剤等の添加剤を配合してもかまわない。

【0021】また、第1の液体の他の物性としては、pHが1～7が好ましい範囲である。1未満の場合には、第1の液体を噴射する場合の記録ヘッドの材料の劣化が起こる場合があり好ましくなく、7を超える場合には、所望の効果が少ないので好ましくない。

【0022】また、第1の液体は無色透明であることが好ましいが、記録インクの色調を変えない範囲で淡色であってもかまわない。ただこの淡色とは、積極的に着色剤で着色するのではなく、配合する樹脂や溶剤により淡く着色してしまう場合を指すものである。

【0023】次に、第1の液体を付着させた後、インクを付着させて画像を形成するが、インクは少なくとも水、有機溶剤、染料、アルカリ可溶性樹脂、アルカリ剤を含む。

【0024】該アルカリ可溶性樹脂とは、カゼイン、ゼイン、ベクチニン酸等の天然アルカリ可溶性高分子、又は、親水性モノマーと疎水性モノマーとの共重合樹脂が好適に使用される。親水性モノマーとしては、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、エーテル基、マレイン酸基、無水マレイン酸基等の基本主鎖に親水基として、スルホン基、カルボキシル基、水酸基、アミド基、アミノ基、エーテル基、ビロリドン基等を側鎖に持ったモノマーが用いられる。疎水性モノマーとしては、スチレン、アクリル酸エステル、イソブチレン等が好適に用いられる。具体的には、スチレン-アクリル酸樹脂、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、スチレン-マレイン酸ハーフエステル樹脂、イソブチレン-無水マレイン酸樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、そのほか、水溶性アルキド、水溶性ポリエステル、水溶性ポリアミド等が用いられる。

【0025】前記アルカリ可溶性樹脂のその他の物性に付き特に制限はないが、より好ましくは重量平均分子量が1000～100000の範囲が好ましい。1000を下回ると所望の効果が少なく、100000を超える場合には、インクとしての初期の粘度が増大して噴射特

15

性が低下するのでやや好ましくない。また、前記アルカリ可溶性樹脂のインクへの添加量としては、0.05～30重量%が好ましい範囲である。0.05重量%未満の場合には所望の効果が少なく、30重量%を越える場合には、インクの初期の粘度が増大するので好ましくないものである。

【0026】また、前記アルカリ可溶性樹脂を可溶化させるために用いるアルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、アンモニア、酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、モルホリンやモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチルモノエタノールアミン、ノルマルプチルモノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、ノルマルプチルジエタノールアミン、ジノルマルプチルエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミンを用いることができる。該アルカリ剤の使用量はアルカリ可溶性樹脂の使用量によって異なるが、アルカリ可溶性樹脂に対して5～100重量%が好ましい。

【0027】また、インクに用いられる染料としては、カラーインデックス（COLOR INDEX）に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応性染料は、そのほとんど全てが使用できる。また、カラーラインデックスに記載のないものでも、水溶性染料であれば使用できる。該染料の使用量について特に制限はないが、インク全重量に対して0.1重量%～20重量%の範囲が好ましい。

【0028】また、インクに使用する有機溶剤としては、前記第1の液体に用いた有機溶剤が同様に使用できる。該有機溶剤の含有量について、特に制限はないが、インク全量に対して1重量%～80重量%が好ましい。

【0029】この他、インクには必要に応じて、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤、蒸発促進剤等の添加剤を配合してもかまわない。

【0030】本第1の発明の記録方法は、前記第1の液体、及びインクを用い、まず、第1の液体をインクに先だって、記録紙に付着せしめ、基本的には特に記録紙を加熱したり強制的な乾燥を行なうことがなく、前記第1の液体を付着せしめた部分にインクを付着せしめることによって、記録画像を得るものであるが、場合によっては第1の液体を記録紙に付着した後、加熱乾燥等の強制乾燥を行なってもよい。

【0031】第1の液体を記録媒体に付着せしめる方法としては、スプレー、ローラー等によって、記録紙の全面に第1の液体を付着する方法が考えられるが、第1の液体を後にインクが付着される部分にのみ選択的付着させかつ均一に付着することが可能なインクジェット方式によりおこなわれるのが好ましい。該インクジェット方

10

20

30

40

50

16

式によって第1の液体を付着する場合には少なくともインクが付着する部分には第1の液体をあらかじめ付着させておくことが必要である。ただし、第1の液体とインクの1滴の大きさ或は記録紙上に形成されるドット径に付き特に制限はないが、第1の液体のドット径が記録インクのドット径より大きい方がより所望の効果が得られる。

【0032】第1の液体を記録紙に付着せしめ、続いて、インクを付着させるまでの時間は、特に制限されるものはない。

【0033】第1の液体、およびインクを記録紙に付着せしめる方法としては、種々のインクジェット方式を用いることができるが、特に好ましいのは、熱エネルギーにより発生したバブルを用いて液滴を吐出する方式である。

【0034】次に、第2の発明について詳述する。

【0035】本発明者らは、少なくとも、イエロー、マゼンタ、シアンのインクを用い、インクを普通紙上に吐出し、カラー画像を記録する方法において、前記インクの色ごとにpHを変え、前記インクの異なる色が少なくとも2色混合した場合に前記インクの組成物の少なくとも一部が析出するか、またはインクの粘度が上昇するようすれば、前記目的に叶う記録画像が得られることを知見し、第2の発明とした。

【0036】前記インクの異なる色の少なくとも2色が接触した場合に、組成物の析出、またはインクの粘度が上昇するようになると、インクのpH変化による樹脂の析出、もしくは、インク粘度変化を使用する。即ち、例えば、単位分子内にカルボキシル基またはその無水物、またはスルホン基を1つ以上有する水溶性樹脂を水等に溶解させたインクは、カルボキシル基、スルホン基の電気的分極部に水を吸着した水和状態となっている。ここで、該インクと異なる色のインクには、アルカリ可溶性樹脂及びアルカリ剤を含有しておく。そして、両者のインクが記録紙上で接触すると、カルボキシル基は塩を作り、イオン化する。これに伴って、電気的反発によって樹脂分子が糸状にのびるため液の粘度が上昇する。一方、アルカリ可溶性樹脂は、記録紙上でもう一方のインクと接触するとpHが低下するため樹脂の析出が起こる。このインクの増粘、及びアルカリ可溶性樹脂の析出の効果により、インク中の染料が記録紙の表面近傍に固定化されることにより、十分な画像濃度が得られ、画像濃度の均一性が高く、カラー画像におけるブリーディングを防止し、高い画像濃度、鮮明で均一な高画質画像、かつ、さっか性も良好な画像が得られるものと思われる。

【0037】以上、異なる2色を記録紙上で接触した場合で、本第2の発明を説明したが、その他にも、イエロー、マゼンタ、シアンの3色のインクを用いて記録を行う場合、該インクのいずれの2色が接触した場合にも前

記同様の効果が得られるように各色に添加する樹脂の種類を選択し、インクのpH調整を適切に行なえば良い。更に、イエロー、マゼンタ、シアンの3色のほか、ブラックのインクを加えて用いる場合にも同様である。

【0038】前記したとおり、本第2の発明のインクセットで用いるインクは、まず、インク中に水溶性樹脂、あるいはアルカリ可溶性樹脂を含有するが、前記水溶性樹脂としては、単位分子内にカルボキシル基またはその無水物あるいは、スルホン基を1つ以上有する天然水溶性高分子、または、合成水溶性樹脂が用いられる。好ましくは、アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、ベクチニン酸、カルボキシメチル化デンプン等の天然水溶性高分子や分子単位内にビニル基、アクリル基、メタクリル基、エーテル基、無水マレイン酸等の重合性モノマーを利用して合成した合成水溶性樹脂が用いられる。

【0039】合成水溶性樹脂として更に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸をモノマーとして1種以上用いた重合物、又は、前記モノマーと分子内に水酸基、アミド基、スルホン基、アミノ基、エーテル基、ピロリドン基、エチレンイミン基等の親水基を有する親水性モノマーとの共重合物等の合成水溶性樹脂が用いられる。該樹脂としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリマレイン酸等のホモポリマーや、アクリル酸イタコン酸共重合樹脂、アクリル酸メタクリル酸共重合樹脂等のカルボキシル基含有モノマーの共重合樹脂、更に、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合樹脂、メチルビニルエーテル無水マレイン酸アルキルモノエステル共重合樹脂、アクリル酸とN-ビニル-*β*-ピロリドンとの共重合樹脂等の親水性基含有モノマーとの共重合樹脂が好適に使用される。

【0040】前記水溶性樹脂のその他の物性には特に制限はないが、好ましくは重量平均分子量が1000~50000の範囲である。1000を下回るとpH変化による増粘効果が少なく、50000を越える場合には、インクの初期の粘度が増大して、吐出特性が低下するのでやや好ましくない。また、樹脂の酸価としては200以上が好ましい。200を下回る場合には水への溶解度がやや不足するので好ましくない場合がある。前記水溶性樹脂のインク中への添加量としては、0.1~30重量%が好ましい。0.1重量%未満の場合には所望の効果が少なく、30重量%を越える場合には、記録インクの初期の粘度が増大するので好ましくないものである。

【0041】また、前記アルカリ可溶性樹脂としては、カゼイン、ゼイン、ベクチニン酸等の天然アルカリ可溶性高分子、または、親水性モノマーと疎水性モノマーとの共重合樹脂が好適に使用される。親水性モノマーとしては、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、エーテル基、無水マレイン酸基等の基本主鎖に親水基として、ス

ルホン基、カルボキシル基、水酸基、アミド基、アミノ基、エーテル基、ピロリドン基等を側鎖に持ったモノマーが用いられる。疎水性モノマーとしては、スチレン、アクリル酸エステル、イソブチレン等が好適に用いられる。具体的には、スチレン-アクリル酸樹脂、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、スチレン-マレイン酸ハーフエステル樹脂、イソブチレン-無水マレイン酸樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、そのほか、水溶性アルキド水溶性ポリエスチル、水溶性ポリアミド等が用いられる。

【0042】前記アルカリ可溶性樹脂のその他の物性には特に制限はないが、好ましくは重量平均分子量が1000~100000の範囲であり、更に好ましくは2000~50000の範囲である。1000を下回ると所望の効果が少なく、100000を越える場合には、インクとしての初期の粘度が増大して、吐出特性が低下するのでやや好ましくない。また、前記アルカリ可溶性樹脂のインクへの添加量としては、0.05~30重量%、更に0.1~0.15重量%が好ましい範囲である。0.05重量%未満の場合には所望の効果が少なく、30重量%を越える場合には、インクの初期の粘度が増大するので好ましくないものである。

【0043】また、前記アルカリ可溶性樹脂を可溶化するために用いるアルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、アンモニア、酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、モルホリンやモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチルモノエタノールアミン、ノルマルプチルモノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、ノルマルプチルジエタノールアミン、ジノルマルプチルエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミンを用いることができる。該アルカリ剤の含有量はアルカリ可溶性樹脂の含有量、インクのpH調整値によって異なるが、概ね、アルカリ可溶性樹脂の重量に対して5~200重量%、更に10~100重量%が好ましい。

【0044】また、インクに用いられる染料としては、カラーインデックス(COLOR INDEX)に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応性染料は、そのほとんど全てが使用できる。また、カラーインデックスに記載のないものでも水溶性染料であれば使用できる。該染料の含有量について特に制限はないが、インク全重量に対して0.1重量%~20重量%の範囲が好ましい。

【0045】また、前記インクは、前記樹脂の他に、通常、水及び必要に応じて水溶性有機溶剤を含有する。水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、

19

テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール等の1価アルコール類、そのほか、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルフォキサイド等が用いられる、該水溶性有機溶剤の含有量について、特に制限はないが1~80重量%が好ましい範囲である。

【0046】この他、必要に応じて、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤、蒸発促進剤等の添加剤を配合してもかまわない。

【0047】また、イエロー、マゼンタ、シアン3色のインクを用いて記録を行う場合には、該インクのいずれの2色が接触した場合にも前記効果が得られるように、各色に添加する樹脂、及びインクのpHを以下のように調整する。

①前記、イエロー、マゼンタ、シアンから選ばれる第1のインクは単位分子内にカルボキシル基またはその無水物、あるいはスルホン基を1つ以上有する水溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH( $pH_1$ )を1~7に調整する。

②前記、イエロー、マゼンタ、シアンから選ばれる別の第2のインクは単位分子内にカルボキシル基またはその無水物かスルホン基を1つ以上有する水溶性樹脂、あるいはアルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH( $pH_2$ )を5~9に調整する。

③前記、イエロー、マゼンタ、シアンから選ばれる別の第3のインクはアルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH( $pH_3$ )を8~12に調整する。

【0048】更に、前記第1、第2、第3のインクのpHは $pH_1 < pH_2 < pH_3$ の関係を満足する必要がある。

【0049】前記第1のインクは、前記樹脂を溶解すると酸性を示すものであるが、pH=1~7にするために、水酸化ナトリウム、アンモニア水等で調整してもよい。

【0050】前記第2のインクは、水溶性樹脂、あるいはアルカリ可溶性樹脂を添加するが、水溶性樹脂を用いた場合には、前記第1のインクと接触した場合のインクの粘度上昇をより大きくするために、pHをやや大きめにすること、また、前記第1のインクに使用した水溶性樹脂より酸価を小さく、分子量を小さくすることが好ま

10

20

しい。アルカリ可溶性樹脂を用いた場合には、第3のインクと接触した場合の第3の樹脂の析出を大きくするため、pHをやや低めにすること、また、第3のインクに使用したアルカリ可溶性樹脂より酸価を大きく、分子量を小さくすることが好ましい。また、インクのpHは酢酸、塩酸等の酸や前記アルカリ剤によって調整する。

【0051】前記第3のインクは、アルカリ可溶性樹脂を含有するが、該樹脂を溶解するためにアルカリ剤を併用し、かつ、pHの調節のため酸を併用してもよい。

【0052】また、使用前の前記インクのpHを所定の値に維持するために、酢酸リチウム等のpHバッファーを添加してもよい。

【0053】以上の説明では、イエロー、マゼンタ、シアンの3色のインクを使用した例を説明したが、これに、ブラックのインクを加えた場合も同様に使用できる。ブラックのインクを加えた場合について特に限定する用件はないが、好ましくは各色とのブリーディングを抑えるために以下のようにすることが好ましい。

①前記、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックから選ばれる第1のインクが単位分子内にカルボキシル基またはその無水物、あるいはスルホン基を1つ以上有する水溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH( $pH_1$ )を1~6に調整する。

②前記、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックから選ばれる第2のインクが単位分子内にカルボキシル基またはその無水物、あるいはスルホン基を1つ以上有する水溶性樹脂かあるいはアルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH( $pH_2$ )を4~8に調整する。

③前記、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックから選ばれる第3のインクがアルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ該インクpH( $pH_3$ )を6~10に調整する。

④前記、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックから選ばれる第4のインクがアルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ該インクのpH( $pH_4$ )を8~13に調整する。

【0054】また、前記インクは $pH_1 < pH_2 < pH_3 < pH_4$ の関係を満足する必要がある。

【0055】次に、第3の発明について詳述する。

【0056】本発明者らは、少なくとも、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクを用い、インクを普通紙上に吐出し、カラー画像を記録する方法において、前記イエロー、マゼンタ、シアンのインクが浸透性を付与する界面活性剤又は、浸透性溶剤を含有し、かつ前記ブラックのインクと前記ブラック以外のインクのpHを変え、ブラックのインクとその他のインクが混合した場合に、前記インクの組成物の少なくとも1部が折出するか、またはインク粘度が上昇するようすれば、前記、目的に叶う記録画像が得られることを知見し、第3の発明とした。

【0057】即ち、イエロー、マゼンタ、シアンのインク(以下カラーインクという)が浸透性を付与する界面

40

50

21

活性剤又は、浸透性溶剤を含有すれば、前記カラーインクの記録紙に対する浸透性が向上し、ほぼ瞬間にカラーインクは紙に浸透する。したがって、前記カラーインク間のブリーディングは防止できる。しかし、ブラックのインクは、前記カラーインクと同様にしてしまうとじみの発生と文字品位の劣化が著しく、浸透性を付与することはできない。そこで、カラーインクとブラックインクでpHを変えて前記インクが接触した場合にインク組成物の一部が折出、インク粘度の上昇が起これば、記録インク中の染料が記録紙の表面近傍に固定化されることにより、カラーインクとブラックインク間のブリーディングを防止し、高い画像濃度、鮮明で均一な高画質画像、かつ、さっか性も良好な画像が得られると考え、本発明に至った。

【0058】前記カラーインクとブラックインクが接触した場合に、インク組成物の一部の折出、またはインクの粘度が上昇するようにするには、インクのpH変化による樹脂の折出、インク粘度変化を使用する。例えば、単位分子内にカルボキシル基またはその無水物、またはスルホン基を1つ以上有する水溶性樹脂を水等に溶解させたインクは、カルボキシル基、スルホン基の電気的分極部に水を吸着した水和状態となっている。ここで、該インクと別のインクにアルカリ可溶性樹脂及びアルカリ剤を含有しておく。ここで、両者のインクが記録紙上で接触すると、カルボキシル基は塩を作り、イオン化する。これに伴って、電気的反発によって樹脂分子が糸上にのびるため液の粘度が上昇する。一方、アルカリ可溶性樹脂は、記録紙上で接触するとpHが低下するため樹脂の折出が起こる。このインクの増粘、アルカリ可溶性樹脂の折出の効果により、インク中の染料が記録紙の表面近傍に固定化されることにより、十分な画像濃度が得られ、画像濃度の均一性が高く、カラー画像におけるブリーディングを防止し、高い文字品位がえられ、かつ、さっか性も良好な画像が得られる。

【0059】したがって、ここでカラーインクに例えば水溶性樹脂をブラックインクにアルカリ可溶性樹脂を、又は、カラーインクにアルカリ可溶性樹脂をブラックインクに水溶性樹脂を含有する組み合せが考えられる。また、前記効果を効率良く発現させるため後述するようにインクのpH調整等を適切に行なう必要がある。

【0060】前記したとおり、本第3発明のイエロー、マゼンタ、シアンのインクは浸透性を付与する界面活性剤又は、浸透性溶剤を添加する。

【0061】該界面活性剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、高級アルコールリン酸エステル塩等のアニオン界面活性剤、脂肪族アミン塩類、第4級アンモニウム塩類等のカチオン界面活性剤、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪族エチレンオキサイド付加物、多価アル

10

22

コール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、多価アルコールの脂肪酸エステル、アルカノールアミンの脂肪酸アミド類等の非イオン性界面活性剤、アミノ酸型、ベタイン型両性界面活性剤等が用いられる。特に制限はないが、より好ましくは、高級アルコールのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物等の非イオン性界面活性剤を用いる。さらに、前記エチレンオキサイド付加物の付加モル数は4~20の範囲が特に好ましい。

20

【0062】界面活性剤の添加量に付き特に制限はないが、0.01~10重量%の範囲が好ましい。0.01重量%未満では、界面活性剤の種類にもよるが、一般に所望の浸透性が少なく、10重量%を越える場合には、インクの初期粘度が大きくなるので好ましくないものである。

30

【0063】また、浸透性を付与する溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール等の1価アルコール類が好ましく用いられる。

30

【0064】該溶剤の添加量に関し、特に制限はないが、0.1~20重量%の範囲が好ましい。0.1重量%未満では溶剤の種類にもよるが、一般に所望の浸透性が少なく、20重量%を越える場合には、着色剤の溶解性がやや低下するので好ましくないものである。

30

【0065】また、インク中に水溶性樹脂、あるいはアルカリ可溶性樹脂を含有するが、前記水溶性樹脂としては、単位分子内にカルボキシル基またはその無水物又は、スルホン基を1つ以上有する天然水溶性高分子、又は、合成水溶性樹脂が用いられる。

40

【0066】具体的には、アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、ペクチニン酸、カルボキシメチル化デンプン等の天然水溶性高分子や分子単位内にビニル基、アクリル基、メタクリル基、エーテル基、無水マレイン酸等の重合性モノマーを利用して合成した合成水溶性樹脂が用いられる。

50

【0067】合成水溶性樹脂としてさらに好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸をモノマーとして1種以上用いた重合物、又は、前記モノマーと、分子内に水酸基、アミド基、スルホン基、アミノ基、エーテル基、ピロリドン基、エチレンイミン基等の親水基を有する親水性モノマーとの共重合物等の合成水溶性樹脂が用いられる。該樹脂として

はポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリマレイン酸等のホモポリマー、アクリル酸イタコン酸共重合樹脂、アクリル酸メタクリル酸共重合樹脂等のカルボキシル基含有モノマーの共重合樹脂、さらに、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合樹脂、メチルビニルエーテル無水マレイン酸アルキルモノエステル共重合樹脂、アクリル酸とN-ビニル-ピロリドンとの共重合樹脂等の親水性基含有モノマーとの共重合樹脂が好適に使用される。

【0068】前記水溶性樹脂のその他の物性に付き特に制限はないが、より好ましくは重量平均分子量が1000～500000の範囲が好ましい。1000を下回るとpH変化による増粘効果が少なく、500000を越える場合には、インクの初期の粘度が増大して、噴射特性が低下するのでやや好ましくない。また、樹脂の酸価としては200以上が好ましい。200を下回る場合には水への溶解度がやや不足するので好ましくない場合がある。前記水溶性樹脂の第1の液体中への添加量としては、0.1～30重量%が好ましい範囲である。0.1重量%未満の場合には所望の効果が少なく、30重量%を越える場合には、インクの初期の粘度が増大するので好ましくないものである。

【0069】また、前記アルカリ可溶性樹脂としては、カゼイン、ゼイン、ペクチン酸等の天然アルカリ可溶性高分子、又は、親水性モノマーと疎水性モノマーとの共重合樹脂が好適に使用される。親水性モノマーとしては、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、エーテル基、無水マレイン酸基等の基本主鎖に親水基として、スルホン基、カルボキシル基、水酸基、アミド基、アミノ基、エーテル基、ピロリドン基等を側鎖に持ったモノマーが用いられる。疎水性モノマーとしては、スチレン、アクリル酸エステル、イソブチレン等が好適に用いられる。具体的には、スチレン-アクリル酸樹脂、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、スチレン-マレイン酸ハーフエステル樹脂、イソブチレン-無水マレイン酸樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、そのほか、水溶性アルキド、水溶性ポリエステル、水溶性ポリアミド等が用いられる。

【0070】前記アルカリ可溶性樹脂のその他の物性に付き特に制限はないが、より好ましくは、重量平均分子量が1000～100000の範囲が好ましい。1000を下回ると所望の効果が少なく、100000を越える場合には、インクとしての初期の粘度が増大して、噴射特性が低下するのでやや好ましくない。また、前記アルカリ可溶性樹脂のインクへの添加量としては、0.1～30重量%が好ましい範囲である。0.1重量%未満の場合には所望の効果が少なく、30重量%を越える場合には、インクの初期の粘度が増大するので好ましくないものである。

【0071】また、前記アルカリ可溶性樹脂を可溶化さ

せるために用いるアルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、アンモニア、酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、モルホリンやモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチルモノエタノールアミン、ノルマルプチルモノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルエタノールアミン、ノルマルプチルジエタノールアミン、ジノルマルプチルエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミンを用いることができる。該アルカリ剤の使用量はアルカリ可溶性樹脂の使用量、インクのpH調整値によって異なるが、概ね、アルカリ可溶性樹脂に対して5～100重量%が好ましい。

【0072】また、インクに用いられる染料としては、カラーインデックス (COLOR INDEX) に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応性染料は、そのほとんど全てが使用できる。また、カラーインデックスに記載のないものでも、水溶性染料であれば使用できる。該染料の使用量について特に制限はないが、インク全重量に対して0.1重量%～20重量%の範囲が好ましい。

【0073】また、前記インクは、前記樹脂の他に、通常、水及び必要に応じて水溶性有機溶剤を含有する。水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソブロビルアルコール等の1価アルコール類、そのほか、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルフォキサイド等が用いられる。該水溶性有機溶剤の含有量について、特に制限はないが、1～80重量%が好ましい範囲である。

【0074】この他、必要に応じて、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、酸化防止剤、蒸発促進剤等の添加剤を配合してもかまわない。

【0075】また、イエロー、マゼンタ、シアンのインクに水溶性樹脂を含有させる場合には、前記インクのpHをpH<sub>m</sub>cとするとpH<sub>m</sub>c=1～7に調整することが好ましい。また、この場合、ブラックのインクにはアルカリ可溶性樹脂を添加するが、該インクのpHを

pH<sub>k</sub>とするとpH<sub>k</sub>=7~13に調整する。ただし、pH<sub>YMC</sub><pH<sub>k</sub>なる関係を持たなければならぬ。また、イエロー、マゼンタ、シアンのインクにアルカリ可溶性樹脂を含有させる場合には、前記インクのpHをpH<sub>YMC</sub>=7~13に調整することが好ましい。また、この場合、ブラックのインクには水溶性樹脂を添加するが、該インクのpHはpH<sub>k</sub>=1~7に調整する。ただし、pH<sub>YMC</sub>>pH<sub>k</sub>なる関係を持たなければならぬ。

【0076】前記pHの調整は、概ね前記樹脂を溶解させると前記範囲にはいるが、細部の調整は酢酸、アンモニア水等の酸、アルカリで調整する。

【0077】また、使用前の前記インクのpHを所定の値に維持するために、酢酸リチウム等のpHバッファーを添加してもよい。

【0078】これら本発明に使用する記録紙については特に限定されるものではなく、従来から使用されている普通紙が好適に使用される。

【0079】また、本発明は異色の境界の部分のブリーディングを防止するだけでなく、背景部等に黒ドットを付加する(スミ入れ)等でも十分な効果を示し好適な画像が形成できる。

【0080】次いで、本発明で用いられる記録装置について説明する。本発明には記録ヘッドのインクに記録信号を与え、発生した熱エネルギーにより液滴を吐出するインクジェット方式が好適に用いられる。その装置の主要部である記録ヘッドの構成を図1、図2、図3に示す。

【0081】ヘッド13はインクを流路を形成したガラス、セラミック、又はプラスチック等と感熱記録に用いられる発熱抵抗体を有する発熱ヘッド15(図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない)とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性のよい基板20よりなっている。

【0082】インク21は吐出オリフィス22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。

【0083】ここで、電極17-1、17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカスが発生し、オリフィス22より記録液滴24となり、被記録材25に向かって飛翔する。図3には図1に示したノズルを多数並べた記録ヘッドの概略図を示す。該記録ヘッドは多数の流路を有するガラス板等27と図1において説明したものと同様の発熱ヘッド28を密着して作られる。

【0084】尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での断面図で

ある。

【0085】図4に、該ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。

【0086】図4において、61はワイピング部材としてのブレードで、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カレンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配置され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と接し、キャッピングを行う構成を備える。さらに63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。前記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及び吸収体63によってインク吐出口面に水分、塵等の除去が行われる。

【0087】65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行う為のキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と揺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続(図示せず)している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0088】51は被記録材を挿入するための給紙部、52はモータ(図示せず)により駆動される紙送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて、排紙ローラー53を配した排紙部へ排紙される。

【0089】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出口面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。

【0090】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は前記したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

【0091】前記の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりではなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0092】図5はヘッドにインク供給部材、例えばチ

ユーブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収容したインク収容部、例えばインク袋であり、この先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針(図示せず)を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容する吸収体である。

【0093】インク収容部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい。

【0094】本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、前記の如きヘッドとインクカートリッジが別体となったものに限らず、図6に示す如きそれらが一体となったものも好適に用いられる。

【0095】図6において、70は記録ユニットであって、この中にインクを収容したインク収容部、例えばインク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としては、例えばポリウレタンを用いることができる。72は記録ユニット内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット70は、図4で示す記録ヘッドに変えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し脱着自在になっている。尚、本発明に使用する記録装置において、上記ではインクに熱エネルギーを作用させてインク液滴を吐出するインクジェット記録装置を例に挙げたが、本発明は、そのほか圧電素子を使用するピエゾ方式などその他のインクジェット記録装置でも同様に利用できる。

【0096】さて、本第1の発明でカラー記録方法を実施する場合には、例えば、前記図3に示した記録ヘッドを5つのキャリッジ上に並べた記録装置を使用する。図7はその一例である。81、82、83、84はそれぞれイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色のインクを吐出するための記録ヘッドである。また、85は第1の液体を吐出するヘッドである。該ヘッドは前記した記録装置に配置され、記録信号に応じて、各色の記録インクを吐出する。また、第1の液体はそれに先立ち、少なくとも各色の記録インクが記録紙に付着する部分にあらかじめ付着させておく。図7では記録ヘッドを5つ使用した例を示したが、これ限定されるものではなく、図8に示したように1つの記録ヘッドでイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、第1の液体を液流路を分けて行なう場合も好ましい。

【0097】また、本第2及び第3の発明の記録方法を実施する場合には、例えば、前記図3に示した記録ヘッドを4つキャリッジ上に並べた記録装置を使用する。図9はその一例である。81、82、83、84はそれぞれイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色の記録インクを吐出するための記録ヘッドである。該ヘッドは前

記した記録装置に配置され、記録信号に応じて、各色の記録インクを吐出する。また、図9では記録ヘッドを4つ使用した例を示したが、これに限定されるものではなく、図10に示したように1つの記録ヘッドでイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックを液流路を分けて行なう場合も好ましい。

#### 【0098】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いてさらに具体的に説明する。尚以下の記載で、部、%とあるものは特に断らない限り重量基準である。

#### 【0099】実施例1～10

まず、下記の成分を混合溶解した後、さらにポアサイズが $0.22\text{ }\mu\text{m}$ のメンブレンフィルター(商品名 フロロボアフィルター、住友電工製)にて加圧ろかし、第1の液体A～Gを得た。

【0100】(A) メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体 1部 ( $M_w=20000$ )

ジエチレングリコール 20部

水 79部

pH=4.8

(B) ポリアクリル酸 5部 ( $M_w=10000$ )

ジエチレングリコール 21部

水 74部

pH=3.1

(C) アクリル酸イタコン酸共重合体 10部 ( $M_w=8000$ )

ジエチレングリコール 40部

水 50部

pH=2.2

(D) ベクチニン酸 3部

ジエチレングリコール 30部

水 67部

pH=4.2

(E) メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体 7部 ( $M_w=67000$ )

ジエチレングリコール 15部

水 78部

pH=2.5

(F) (A)と同じ組成の液体を調整した後、アンモニア水で部分中和し、pH=6に調整した。

【0101】(G) (B)と同じ組成の液体を調整した後、アンモニア水で部分中和し、pH=6に調整した。

【0102】次に下記の成分を混合溶解し、さらにポアサイズが $0.22\text{ }\mu\text{m}$ のメンブレンフィルター(商品名

フロロボアフィルター、住友電工製)にて加圧ろかし、イエロー、マゼンタ、シアンのインク(1)～(7)を得た。

(1)

イエロー スチレンーアクリル酸共重合体 3部 ( $M_w=10000$ )

50 = 10000

29

水酸化ナトリウム 0.5部  
 C. I. ダイレクトイエロー-86 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 64.5部  
 マゼンタ スチレンーアクリル酸共重合体 3部 ( $M_w = 10000$ )  
 水酸化ナトリウム 0.5部  
 C. I. アシッドレッド35 3部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 63.5部  
 シアン スチレンーアクリル酸共重合体 3部 ( $M_w = 10000$ )  
 水酸化ナトリウム 0.5部  
 C. I. ダイレクトブルー-199 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 64.5部  
 ブラック スチレンーアクリル酸共重合体 3部 ( $M_w = 10000$ )  
 水酸化ナトリウム 0.5部  
 C. I. フードブラック2 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 64.5部  
 (2)  
 イエロー スチレンーマレイン酸共重合体 1部 ( $M_w = 30000$ )  
 アンモニア水 0.5部  
 C. I. ダイレクトイエロー-86 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 66.5部  
 マゼンタ スチレンーマレイン酸共重合体 1部 ( $M_w = 30000$ )  
 アンモニア水 0.5部  
 C. I. アシッドレッド35 3部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 65.5部  
 シアン スチレンーマレイン酸共重合体 1部 ( $M_w = 30000$ )  
 アンモニア水 0.5部  
 C. I. ダイレクトブルー-199 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 66.5部  
 ブラック スチレンーマレイン酸共重合体 1部 ( $M_w = 30000$ )  
 アンモニア水 0.5部  
 C. I. フードブラック2 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 66.5部  
 (3)  
 イエロー イソブチレンー無水マレイン酸共重合体 2部 ( $M_w = 20000$ )

30

水酸化ナトリウム 0.5部  
 C. I. ダイレクトイエロー-86 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 65.5部  
 マゼンタ イソブチレンー無水マレイン酸共重合体 2部 ( $M_w = 20000$ )  
 水酸化ナトリウム 0.5部  
 C. I. アシッドレッド35 3部  
 ジエチレングリコール 30部  
 10 水 64.5部  
 シアン イソブチレンー無水マレイン酸共重合体 2部 ( $M_w = 20000$ )  
 水酸化ナトリウム 0.5部  
 C. I. ダイレクトブルー-199 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 65.5部  
 ブラック イソブチレンー無水マレイン酸共重合体 2部 ( $M_w = 20000$ )  
 水酸化ナトリウム 0.5部  
 20 C. I. フードブラック2 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 65.5部  
 (4)  
 イエロー スチレンーアクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体 1部 ( $M_w = 100000$ )  
 水酸化ナトリウム 0.3部  
 C. I. ダイレクトイエロー-86 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 66.7部  
 マゼンタ スチレンーアクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体 1部 ( $M_w = 100000$ )  
 水酸化ナトリウム 0.3部  
 C. I. アシッドレッド35 3部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 65.7部  
 シアン スチレンーアクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体 1部 ( $M_w = 100000$ )  
 水酸化ナトリウム 0.3部  
 C. I. ダイレクトブルー-199 2部  
 40 ジエチレングリコール 30部  
 水 66.7部  
 ブラック スチレンーアクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体 1部 ( $M_w = 100000$ )  
 水酸化ナトリウム 0.3部  
 C. I. フードブラック2 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 66.7部  
 (5)  
 イエロー スチレンーマレイン酸共重合体 5部 ( $M_w = 1600$ )

31

水酸化ナトリウム 2. 5部  
 C. I. ダイレクトイエロー 86 2部  
 ジエチレングリコール 20部  
 水 70. 5部  
 マゼンタ スチレン-マレイン酸共重合体 5部 ( $M_w = 1600$ )  
 水酸化ナトリウム 2. 5部  
 C. I. アッシュドレッド 35 3部  
 ジエチレングリコール 20部  
 水 69. 5部  
 シアン スチレン-マレイン酸共重合体 5部 ( $M_w = 1600$ )  
 水酸化ナトリウム 2. 5部  
 C. I. ダイレクトブルー 199 2部  
 ジエチレングリコール 20部  
 水 70. 5部  
 ブラック スチレン-マレイン酸共重合体 5部 ( $M_w = 1600$ )  
 水酸化ナトリウム 2. 5部  
 C. I. フードブラック 2 2部  
 ジエチレングリコール 20部  
 水 70. 5部

上記各インクの pH を測定したところ、いずれも pH = 7~12 の範囲に入っていた。

【0103】次に、得られた第1の液体、インクを用いて市販コピー用紙、ボンド紙に記録を行なった。インクジェット記録装置としては、図4に示したと同様の記録装置を用い、図7に示した5つの記録ヘッドを用いてカラー画像を形成した。尚、記録ヘッドとしては BJC8 20 (商品名 キヤノン製インクジェットプリンター) に使用されているものと同一の記録ヘッドを用いた。記録ヘッドの駆動条件、すなわちヒータへの通電条件としては各ヘッドとも印加電圧 28V、パルス幅 3. 2 μs c.c.、駆動周波数 5 kHz とした。

【0104】用いた前記第1の液体とインクのセットの組み合せを表1に示す。得られた記録物を以下に示したように評価し、結果を表1に示した。

【0105】(記録濃度) 市販のコピー用紙、ボンド紙に英数文字及びベタ部を記録した後、1時間放置後、記録濃度をマクベス RD 915 (商品名: マクベス社製) にて測定し、以下の評価基準とした。

○: 各色の濃度が 1. 25 以上であった。

32

△: 各色の濃度が 1. 15 ~ 1. 25 であった。

×: 各色の濃度が 1. 15 以下であった。

【0106】(ブリーディング) 市販のコピー用紙、ボンド紙にイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色ベタ部を隣接して記録し、各色の境界部で色がにじんだり、不均一に混じり合っていないか、観察した。評価は以下の基準とした。

○: 色がにじんだり、不均一に混じり合った部分がなかった。

△: 色がにじんだり、不均一に混じり合った部分が多少あったが、実用上問題ない。

×: 色がにじんだり、不均一に混じり合っており、実用上問題ある。

【0107】(さっか性) 市販のコピー用紙、ボンド紙に英数文字及びベタ部を記録した後、1時間放置後、記録部分を 50 g の荷重をのせたシルボン紙で往復 10 回こすり、記録紙の汚れ、記録部分の脱落がないか、観察した。評価は以下の基準とした。

○: 記録紙の汚れも記録部分の脱落もなかった。

△: 記録紙の記録部分周辺に微量の汚れが見られるが、実用上問題ない。

×: 記録紙の記録部分周辺に汚れが見られ、実用上問題ある。

#### 【0108】比較例 1

(A) の第1の液体のメチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体を除いた液体を第1の液体として使用し、インクとしては (1) のインクのスチレン-アクリル酸共重合体を除いた液体を使用してその他は実施例 1~10 と同様に実施した。

#### 【0109】比較例 2

(A) の第1の液体のメチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体を除いた液体を第1の液体として使用し、インクとしては (1) のインクを使用してその他は実施例 1~10 と同様に実施した。

#### 【0110】比較例 3

(A) の第1の液体を使用し、インクとしては (1) のインクのスチレン-アクリル酸共重合体を除いた液体を使用してその他は実施例 1~10 と同様に実施した。

【0111】比較例 1~3 で得られた記録物を実施例 1~10 と同様に評価し、結果を表1に示した。

#### 【0112】

【表1】

表 1

	第1の液体	インク	記録濃度	ブリーディング	さっか性
実施例1	(A)	(1)	○	○	○
実施例2	(B)	(2)	○	○	○
実施例3	(C)	(3)	○	○	○
実施例4	(D)	(4)	○	○	○
実施例5	(E)	(5)	○	○	○
実施例6	(F)	(1)	○	○	○
実施例7	(G)	(1)	○	○	○
実施例8	(A)	(2)	○	○	○
実施例9	(A)	(3)	○	○	○
実施例10	(A)	(4)	○	○	○
比較例1	文中に記載	文中に記載	×	×	○
比較例2	文中に記載	文中に記載	×	×	○
比較例3	文中に記載	文中に記載	×	×	○

## 【0113】実施例11～17

まず、下記の成分を混合溶解した後、更にボアサイズが0.22μmのメンブレンフィルター（商品名：フロロボアフィルター、住友電工製）にて加圧ろかし、イエロー、マゼンタ、シアンのインクセット（6）～（9）を、また、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクセット（10）～（12）を得た。

(6)

イエロー アクリル酸イタコン酸共重合体 2部 (Mw=5000)  
 C. I. ダイレクトイエロー86 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 66部  
 マゼンタ スチレン-マレイン酸モノエチルエステル樹脂 3部  
 水酸化ナトリウム 0.2部  
 C. I. アシッドレッド35 3部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 63.8部

シアン C. I. ダイレクトブルー199 2部

ジエチレングリコール 30部

水 68部

(7)

イエロー メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体 3部 (Mw=2000)

C. I. ダイレクトイエロー86 2部

ジエチレングリコール 30部

水 65部

マゼンタ スチレン-マレイン酸共重合体 3部 (Mw=1000)

水酸化ナトリウム 0.2部

C. I. アシッドレッド35 3部

ジエチレングリコール 30部

水 63.8部

シアン スチレン-アクリル酸共重合体 3部 (Mw=3000)

水酸化ナトリウム 0.5部

50 C. I. ダイレクトブルー199 2部

35

ジエチレングリコール 30部  
水 64.5部  
(8)  
イエロー スチレン-マレイン酸共重合体 1部 ( $M_w = 90000$ )  
アンモニア水 0.5部  
C. I. ダイレクトイエロー-86 2部  
ジエチレングリコール 30部  
水 66.5部  
アクリル酸-イタコン酸共重合体 1部 ( $M_w = 80000$ )  
マゼンタ C. I. アシッドレッド35 3部  
ジエチレングリコール 30部  
水 66部  
シアン ポリアクリル酸 1部 ( $M_w = 40000$ )  
C. I. ダイレクトブルー-199 2部  
ジエチレングリコール 30部  
水 67部  
(9)  
イエロー カルボキシメチル化デンプン 13部  
C. I. ダイレクトイエロー-86 2部  
ジエチレングリコール 30部  
水 55部  
マゼンタ スチレン-マレイン酸共重合体 13部 ( $M_w = 30000$ )  
水酸化ナトリウム 0.2部  
C. I. アシッドレッド35 3部  
ジエチレングリコール 30部  
水 53.8部  
シアン スチレン-アクリル酸共重合体 13部 ( $M_w = 10000$ )  
\* 水 67部  
マゼンタ メチルビニルエーテル-無水マレイン酸エチルモノエステル共重合体 ( $M_w = 10000$ )  
C. I. アシッドレッド35 3部  
ジエチレングリコール 30部  
水 65部  
シアン スチレン-アクリル酸共重合体 2部 ( $M_w = 10000$ )  
水酸化ナトリウム 0.3部  
C. I. ダイレクトブルー-199 2部  
ジエチレングリコール 30部  
水 66.7部  
ブラック スチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体 2部 ( $M_w = 50000$ )  
水酸化ナトリウム 0.5部  
C. I. フードブラック2 2部  
ジエチレングリコール 30部  
水 65.5部  
(12)

36

\* 水酸化ナトリウム 0.5部  
C. I. ダイレクトブルー-199 2部  
ジエチレングリコール 30部  
水 54.5部  
(10)  
イエロー ベクチニン酸 2部  
C. I. ダイレクトイエロー-86 2部  
ジエチレングリコール 30部  
水 66部  
10 マゼンタ メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体 2部 ( $M_w = 5000$ )  
C. I. アシッドレッド35 3部  
ジエチレングリコール 30部  
水 65部  
シアン イソブチレン-無水マレイン酸共重合体 2部 ( $M_w = 2000$ )  
水酸化ナトリウム 0.3部  
C. I. ダイレクトブルー-199 2部  
ジエチレングリコール 30部  
20 水 65.5部  
ブラック イソブチレン-無水マレイン酸共重合体 2部 ( $M_w = 20000$ )  
水酸化ナトリウム 0.5部  
C. I. フードブラック2 2部  
ジエチレングリコール 30部  
水 65.5部  
(11)  
イエロー ポリアクリル酸 1部 ( $M_w = 10000$ )  
30 C. I. ダイレクトイエロー-86 2部  
ジエチレングリコール 30部  
\* 水 67部  
マゼンタ メチルビニルエーテル-無水マレイン酸エチルモノエステル共重合体 ( $M_w = 10000$ )  
C. I. アシッドレッド35 3部  
ジエチレングリコール 30部  
水 65部  
シアン スチレン-アクリル酸共重合体 2部 ( $M_w = 16000$ )  
40 C. I. ダイレクトイエロー-86 2部  
ジエチレングリコール 20部  
水 75部  
マゼンタ アクリル酸-メタクリル酸共重合体 4部 ( $M_w = 56000$ )  
C. I. アシッドレッド35 3部  
ジエチレングリコール 20部  
水 73部  
シアン スチレン-マレイン酸共重合体 5部 ( $M_w = 16000$ )  
50 水酸化ナトリウム 1.5部

37

C. I. ダイレクトブルー 199 2部  
 ジエチレングリコール 20部  
 水 71. 5部  
 ブラック スチレン-マレイン酸共重合体 4部 ( $M_w = 7600$ )  
 水酸化ナトリウム 2. 5部  
 C. I. フードブラック 2 2部  
 ジエチレングリコール 20部  
 水 71. 5部  
 【0114】上記各インクのpHを測定し、更に、酢酸とアンモニア水を用いて表2のように各色のpHを調節した。  
 【0115】次に、得られたインクセット(6)～(12)を用いて市販コピー用紙、ボンド紙に記録を行い、実施例11～17を得た。ただしインクセット(6)を用いた場合には、イエロー、マゼンタのインクを同時に記録し、3分経過後、シアンの記録インクを記録した。インクセット(7)～(9)を用いた場合には3色同時に記録した。また、インクセット(6)～(9)を用いた場合には、ブラック色はイエロー、マゼンタ、シアンの各色を組み合わせて形成した。インクセット(10)～(12)を用いた場合には、4色同時に記録した。使用したインクジェット記録装置としては、図4に示したと同様の記録装置を用い、図9に示した4つの記録ヘッドを用いてカラー画像を形成した。尚、ここで用いた記録ヘッドとしてはBJC820(商品名:キヤノン製インクジェットプリンター)に使用されているものと同一の記録ヘッドを用いた。記録ヘッドの駆動条件、すなわ\*

38

\*ちヒータへの通電条件は各ヘッドとも印加電圧28V、パルス幅3. 2μsec、駆動周波数5kHzとした。

## 【0116】比較例4

インクセットとして(7)の各色のインクのメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体を除いた液体を使用して実施例11～17と同様に実施した。

## 【0117】比較例5

インクセットとして(7)の各色のインクのメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体を除いた液体を使用して実施例11～17と同様に実施した。

## 【0118】比較例6

インクセットとして(7)の各色のインクのメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体を除いた液体を使用して実施例11～17と同様に実施した。

## 【0119】比較例7

インクセットとして(7)の各色のインクのスチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体を除いた液体を使用して実施例11～17と同様に実施した。

【0120】実施例11～17、比較例4～7の記録物の記録濃度、ブリーディング、さっか性の評価を実施例1～10同様に行い、結果を表3に示した。

## 【0121】

【表2】

表 2

インクセット	pH 調 整 値			
	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
(6)	4. 2	9. 3	7. 6	-
(7)	5. 6	8. 8	11. 3	-
(8)	9. 8	5. 9	2. 1	-
(9)	3. 3	8. 1	9. 8	-
(10)	3. 3	5. 9	8. 3	11. 2
(11)	2. 2	4. 9	7. 7	9. 2
(12)	5. 0	7. 8	9. 8	12. 4

【0122】

【表3】

表 3

	記録濃度	ブリーディング	さっか性
実施例 11 インクセット (6)	○	○	○
実施例 12 インクセット (7)	○	○	○
実施例 13 インクセット (8)	○	○	○
実施例 14 インクセット (9)	○	○	○
実施例 15 インクセット (10)	○	○	○
実施例 16 インクセット (11)	○	○	○
実施例 17 インクセット (12)	○	○	○
比較例 4	○	×	○
比較例 5	○	×	○
比較例 6	○	×	○
比較例 7	○	×	○

## 【0123】実施例 18～23

まず、下記の成分を混合溶解した後、さらにポアサイズが $0.22\text{ }\mu\text{m}$ のメンブレンフィルター（商品名：フロボアフィルター、住友電工製）にて加圧ろかし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクセット（13）～（18）を得た。

## （13）

イエロー メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体 3部 ( $M_w=2000$ )  
C. I. ダイレクトイエロー-86 2部

ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加物 0.5 部  
(付加モル数10)

ジエチレングリコール 30部  
水 64.5部

マゼンタ メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体 3部 ( $M_w=2000$ )  
C. I. アシッドレッド35 3部

ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加物 0.5 部  
(付加モル数10)

## 30 ジエチレングリコール 30部

水 63.5部

シアン メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体 3部 ( $M_w=2000$ )

C. I. ダイレクトブルー199 2部

ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加物 0.5 部  
(付加モル数10)

ジエチレングリコール 30部

水 64.5部

ブラック スチレンーアクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体 2部 ( $M_w=10000$ )  
水酸化ナトリウム 0.5部

C. I. フードブラック2 2部

ジエチレングリコール 30部

水 65.5部

(14)

イエロー スチレンーマレイン酸共重合体 1部 ( $M_w=90000$ )

アンモニア水 0.5部

50 C. I. ダイレクトイエロー-86 2部

41

ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物 5部  
 (付加モル数18)  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 61. 5部  
 マゼンタ スチレン-マレイン酸共重合体 1部 ( $M_w = 90000$ )  
 アンモニア水 0. 5部  
 C. I. アシッドレッド35 3部  
 ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物 5部  
 (付加モル数18)  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 60. 5部  
 シアン スチレン-マレイン酸共重合体 1部 ( $M_w = 90000$ )  
 アンモニア水 0. 5部  
 C. I. ダイレクトブルー199 2部  
 ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物 5部  
 (付加モル数18)  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 61. 5部  
 ブラック ポリアクリル酸 2部 ( $M_w = 10000$ )  
 C. I. フードブラック2 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 66部  
 (15)  
 イエロー スチレン-マレイン酸共重合体 13部 ( $M_w = 10000$ )  
 ブラック メチルビニルエーテル-無水マレイン酸エチルモノエステル共重合  
 体 ( $M_w = 10000$ )  
 C. I. フードブラック2 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 66部  
 (16)  
 イエロー ベクチニン酸 2部  
 C. I. ダイレクトイエロー86 2部  
 アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物 1部  
 (付加モル数10)  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 66部  
 マゼンタ メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重  
 合体 2部 ( $M_w = 5000$ )  
 C. I. アシッドレッド35 3部  
 アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物 1部  
 (付加モル数10)  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 64部  
 シアン ポリアクリル酸 2部 ( $M_w = 2000$ )  
 C. I. ダイレクトブルー199 2部  
 アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物 1部  
 (付加モル数10)  
 ジエチレングリコール 30部

42

\* $w = 3000$   
 水酸化ナトリウム 0. 2部  
 C. I. ダイレクトイエロー86 2部  
 エチレンオキサイドプロピレンオキサイド共重合体 3  
 部  
 (付加モル数7)  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 51. 8部  
 マゼンタ スチレン-マレイン酸共重合体 13部 ( $M_w = 3000$ )  
 水酸化ナトリウム 0. 2部  
 C. I. アシッドレッド35 3部  
 エチレンオキサイドプロピレンオキサイド共重合体 3  
 部  
 (付加モル数7)  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 50. 8部  
 シアン スチレン-アクリル酸共重合体 13部 ( $M_w = 5000$ )  
 20 水酸化ナトリウム 0. 5部  
 C. I. ダイレクトブルー199 2部  
 エチレンオキサイドプロピレンオキサイド共重合体 3  
 部  
 (付加モル数7)  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 51. 5部  
 イエロー スチレン-アクリル酸共重合体 2部  
 ブラック イソブチレン-無水マレイン酸共重合体 2  
 部 ( $M_w = 20000$ )  
 水酸化ナトリウム 0. 5部  
 C. I. フードブラック2 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 65. 5部  
 (17)  
 40 イエロー スチレン-アクリル酸共重合体 2部 ( $M_w = 10000$ )  
 水酸化ナトリウム 0. 3部  
 C. I. ダイレクトイエロー86 2部  
 デカグリセリンモノラウレート 15部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 50. 2部  
 マゼンタ スチレン-アクリル酸共重合体 2部 ( $M_w = 10000$ )  
 水酸化ナトリウム 0. 3部  
 50 C. I. アシッドレッド 2部

43

デカグリセリンモノラウレート 15部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 50. 2部  
 シアン スチレンーアクリル酸共重合体 2部 ( $M_w = 10000$ )  
 水酸化ナトリウム 0. 3部  
 C. I. ダイレクトブルー199 2部  
 デカグリセリンモノラウレート 15部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 50. 2部  
 ブラック ポリイタコン酸 2部 ( $M_w = 50000$ )  
 C. I. フードブラック2 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 66部  
 (18)  
 イエロー スチレンーアクリル酸共重合体 2部 ( $M_w = 10000$ )  
 水酸化ナトリウム 0. 3部  
 C. I. ダイレクトイエロー86 2部  
 ラウリル硫酸エステルナトリウム塩 0. 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 65. 5部  
 マゼンタ スチレンーアクリル酸共重合体 2部 ( $M_w = 10000$ )  
 水酸化ナトリウム 0. 3部  
 C. I. アシッドレッド 2部  
 ラウリル硫酸エステルナトリウム塩 0. 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 65. 5部  
 シアン スチレンーアクリル酸共重合体 2部 ( $M_w = 10000$ )  
 水酸化ナトリウム 0. 3部  
 C. I. ダイレクトブルー199 2部  
 ラウリル硫酸エステルナトリウム塩 0. 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 65. 5部  
 ブラック ポリイタコン酸 2部 ( $M_w = 50000$ )  
 C. I. フードブラック2 2部  
 ジエチレングリコール 30部  
 水 66部

【0124】上記各インクのpHを測定し、さらに、酢酸とアンモニア水を用いて表4のように各色のpHを調節した。

【0125】次に、得られたインクセット(13)～(18)を用いて市販コピー用紙、ボンド紙に記録を行い、実施例18～23を得た。使用したインクジェット記録装置としては、図4に示したと同様の記録装置を用い、図9に示した4つの記録ヘッドを用いてカラ画像

44

を形成した。尚、ここで用いた記録ヘッドとしてはB J C 820(商品名:キヤノン製インクジェットプリンター)に使用されているものと同一の記録ヘッドを用いた。記録ヘッドの駆動条件、すなわちヒータへの通電条件としては各ヘッドとも印加電圧28V、パルス幅3.2μsec、駆動周波数5kHzとした。

## 【0126】比較例8

インクとしては(13)の各色のインクのメチルビニルエーテルー無水マレイン酸共重合体、スチレンーアクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体を除いたインクを使用して実施した。

## 【0127】比較例9

インクとしては(13)の各色のインクのメチルビニルエーテルー無水マレイン酸共重合体を除いたインクを使用して実施した。

## 【0128】比較例10

インクとしては(13)の各色のインクのスチレンーアクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体を除いたインクを使用して実施した。

10

## 【0129】比較例11

インクとしては(13)の各色のインクのウラリルアルコールエチレンオキサイド付加物を除いたインクを使用して実施した。

20

## 【0130】比較例12

インクとして(13)の各色のインクのメチルビニルエーテルー無水マレイン酸共重合体、スチレンーアクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体を除き、ブラックのインクにウラリルアルコールエチレンオキサイド付加物を0. 5部加えたものを使用した。

【0131】実施例18～23、比較例8～12の記録物の記録濃度、カラーインク間のプリーディング、カラーブラックインク間のプリーディング、さっか性の評価を実施例1～10同様に行い、結果を表5に示した。

【0132】また、黒文字品位の評価を下記の基準で行い、結果を表5に示した。

【0133】(黒文字の品位) 市販のコピー用紙、ボンド紙に英数字を記録し、該記録物を顕微鏡で拡大し、文字の先鋭性、解像性をみた。評価は以下の基準とした。

40

【0134】○: 文字のエッジがシャープで解像性よい。

【0135】△: 文字のエッジに多少にじみがあったが、実用上問題ない。

【0136】×: 文字の解像性が悪く、また、にじみがあり、実用上問題ある。

## 【0137】

## 【表4】

(24)

45

特開平6-128514

46

表 4

pH	インクセット			
	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
13	4.1	4.2	4.5	8.8
14	9.3	9.4	9.1	3.8
15	12.8	13.0	12.5	2.2
16	5.7	3.2	2.1	8.3
17	10.5	10.8	10.3	6.2
18	9.8	10.2	9.9	5.6

【0138】

【表5】

表 5

	画像濃度	カラーインクブリーディング	カラーブラックブリーディング	黒文字品位	さっか性
実施例18 インクセット13	○	○	○	○	○
実施例19 インクセット14	○	○	○	○	○
実施例20 インクセット15	○	○	○	○	○
実施例21 インクセット16	○	○	○	○	○
実施例22 インクセット17	○	○	○	○	○
実施例23 インクセット18	○	○	○	○	○
比較例8	○	○	×	○	○
比較例9	○	○	×-	○	○
比較例10	○	○	×	○	○
比較例11	○	×	○	○	○
比較例12	○(	○	○	×	○

## 【0139】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のインクセット、インクジェット記録方法、及び記録装置を用いることにより、普通紙に対して高い画像濃度、画像濃度の均一性が高く、黒文字の品位も良く、さらにブリーディングのない高画質なカラー画像が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図2】インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図3】インクジェット記録装置のヘッド部の外観斜視図である。

【図4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図5】インクカートリッジの縦断面図である。

【図6】記録ユニットの斜視図である。

【図7】本発明の実施例で使用した複数の記録ヘッドが配列した記録部を示した斜視図である。

【図8】本発明に使用する別の記録ヘッドの斜視図である。

40 【図9】本発明の実施例で使用した複数の記録ヘッドが配列した記録部を示した斜視図である。

【図10】本発明に使用する別の記録ヘッドの斜視図である。

## 【符号の説明】

13 ヘッド

15 発熱ヘッド

21 インク

25 被記録材

28 発熱ヘッド

50 40 インク袋

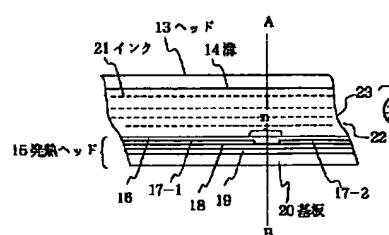
49

50

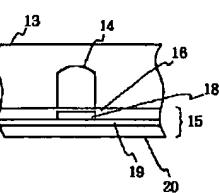
- 44 インク吸収体  
 45 インクカートリッジ  
 61 ワイピング部材  
 65 記録ヘッド

- 66 キャリッジ  
 70 記録ユニット  
 71 ヘッド部  
 72 大気連通孔

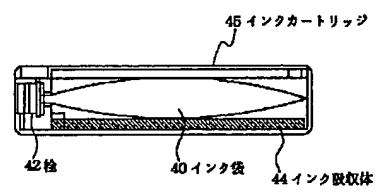
【図1】



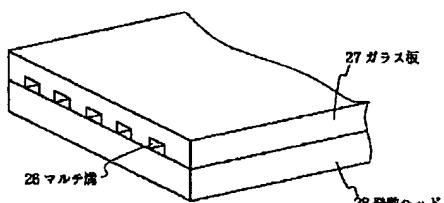
【図2】



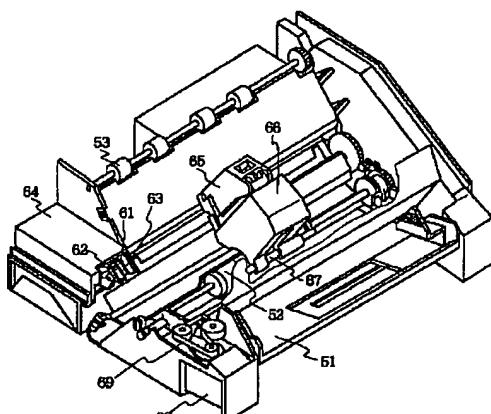
【図5】



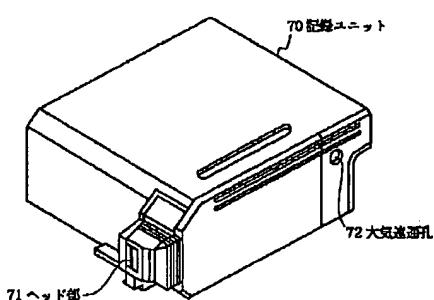
【図3】



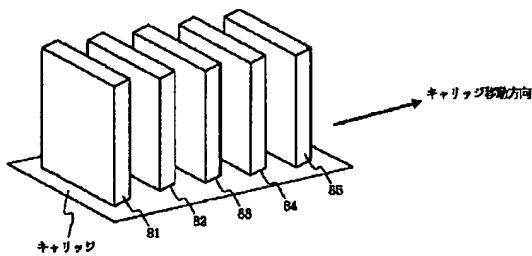
【図4】



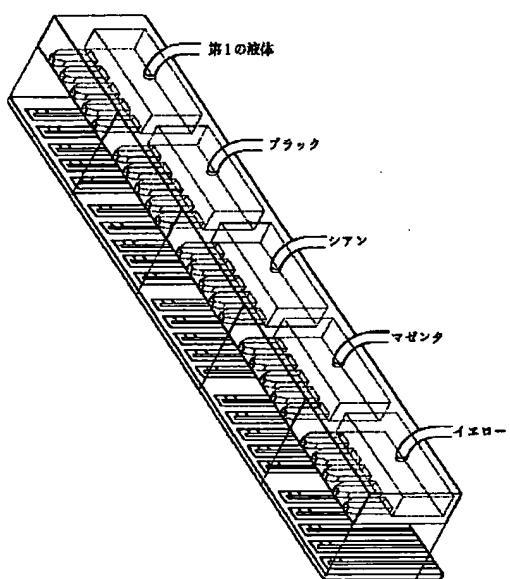
【図6】



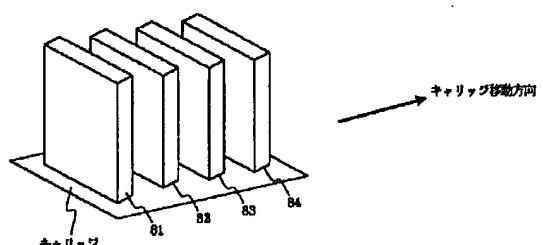
【図7】



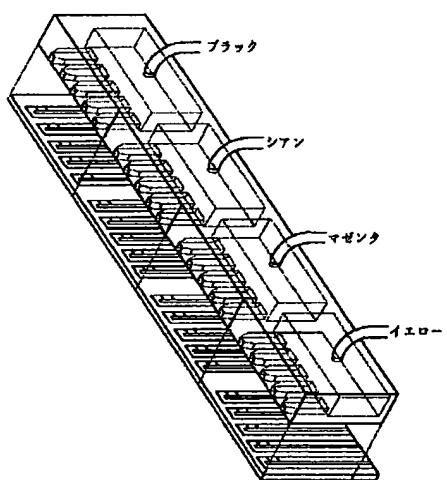
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

B 41 M 5/00

識別記号 庁内整理番号

A 9221-2H

E 9221-2H

F I

技術表示箇所